

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-13406

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 F 8/30
297/02

識別記号

MHA
MRF

庁内整理番号

7167-4J
6681-4J

⑯ 公開 昭和62年(1987)1月22日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑰ 発明の名称 カップリング剤及びその使用法

⑱ 特 願 昭61-154911

⑲ 出 願 昭61(1986)7月1日

優先権主張 ⑳ 1985年7月1日㉑ イタリア(I T)㉒ 21375A/85

㉓ 発 明 者 アルナルド・ロッジエ イタリア国サンドナトミラネーゼ市ピア・リベルター72
ロ

㉔ 発 明 者 アルベルト・ガンジー イタリア国ミラノ市ピア・ボツテジーニ9
ニ

㉕ 出 願 人 エニリチエル・エ イタリア国ミラノ市コルソ・ベネデア16
セ・ビ・ア

㉖ 代 理 人 弁理士 木村 正巳 外1名

明 細 書

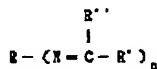
1 発明の名称

カップリング剤及びその使用法

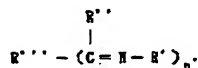
2 特許請求の範囲

1 下記一般式で表される、リビングマクロア
ニオン用カップリング剤。

一般式



及び/又は



式中

R = アリール基、縮合アリール基、ヘテロ原子又はアルキル基により置換化されたアリール基、炭素数2ないし20のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、ヘテロ原子含有基、

R' = アリール基、シクロアルキル基、アルキル基、アルキルアリール基、アルキル

シクロアルキル基、

n = 基Rの官能基の数を表わす2ないし4の整数、

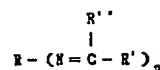
n' = 基R'''の官能基の数を表わす2ないし4の整数、

R'' = H又はアルキル基、

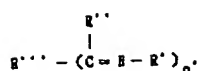
R''' = アリール基、アルキル基、シクロアルキル基。

2 ジェン及び/又はビニル芳香族単量体のアニオン重合により得られるリビングマクロアニオンの停止反応法において、下記一般式で表されるカップリング剤を、一時に又は数回に分けて、所望の時に重合体混合物に導入することを特徴とする、リビングマクロアニオンの停止反応法。

一般式



及び/又は



式中

R = アリール基、縮合アリール基、ヘテロ原子又はアルキル基により孤立化されたアリール基、炭素数2ないし20のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、ヘテロ原子含有基、

R' = アリール基、シクロアルキル基、アルキル基、アルキルアリール基、アルキルシクロアルキル基、

n = 基Rの官能基の数を表わす2ないし4の整数、

n' = 基R'''の官能基の数を表わす2ないし4の整数、

R'' = H又はアルキル基、

R''' = アリール基、アルキル基、シクロアルキル基。

3 特許請求の範囲第2項記載の方法において、停止反応を活性化剤の存在下で行う、リビング

の重合体セグメントを結合させて、分子量nPM(ここで、PMは重合体セグメントの分子量であり、nは結合剤の官能基数である)を有する重合体を生成する)は、簡単な操作により、処理後の重合体の特性に関しても重要な変化を達成できるため、最も多く研究されている処理法の1つである。

たとえば、ジエンの重合の場合には、この方法により、ムーニー粘度の増大、「低温流れ」の低減、「グリーン引張強さ」の増大及び所望に応じて分子量を変化させることが可能になる。

A-Bエレメント(ここで、Aは芳香族ポリビニル及び/又はポリイソプロピレン配列であり、Bはジエン配列(水素化されていてもよい)である)の直鎖又は分岐鎖カップリングでなるブロック重合体の合成の場合には、有効なカップリング剤の使用は、公知の如く、最終生成物中における未変化したA-B生成物の存在が最終生成物の機械特性を害することとなるため、基礎的かつ重要なファクタの1つとなっている。

技術文献には、各種のカップリング剤の例が報

マクロアニオンの停止反応法。

4 特許請求の範囲第2項記載の方法において、停止反応を温度20ないし150℃で行なう、リビングマクロアニオンの停止反応法。

5 特許請求の範囲第4項記載の方法において、停止反応を好ましくは温度40ないし80℃で行なう、リビングマクロアニオンの停止反応法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、リビングマクロアニオンのカップリング剤及びジエン及び/又はビニル芳香族単量体のアニオン重合により得られたリビング重合体の停止反応における該カップリング剤の使用に係る。

適する単量体を原料とし、好適な条件下でアニオン重合を行なう場合には、各種の変換に適合するリビング重合体を得られる(H. SZWARC「カルバニオン、リビング重合体及びEI. 移動法(Carbanions, Living Polymers and EI. Transfer Processes)」[Interscience出版、J. Wiley & Sons, ニューヨーク, 1968]。これら変換法の中でも、カップリング反応[結合剤により2又はそれ以上

告されている[I.L. Hsieh「ラバー・ケミカル・アンド・テクノロジー(Rubber Chem. and Tech.)」49(5), 1305(1976)]。

発明者らは、後述する化合物が前記技術文献(H.L. Hsieh)に記載された最良のカップリング剤の代表的な特性以外に、下記の利点を示すことから、新規なカップリング剤として有効に使用できることを発見し、本発明に至った。

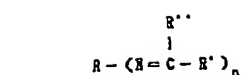
i) 活性化剤を併用することなく、カップリング反応を実施できる。

ii) 従来のカップリング剤について通常利用されるものよりも低い温度において同等の反応時間でカップリング反応を実施できる。

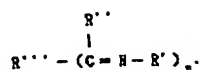
iii) カップリング反応が付加反応であって、除去反応ではないため、副反応が生じない。

本発明による有効なカップリング剤として使用される生成物は、下記一般式で表される。

一般式



及び/又は



式中

R = アリール基、縮合アリール基、ヘテロ原子
又はアルキル基により孤立化されたアリ
ール基、炭素数2ないし20のアルキル基、
シクロアルキル基、アルキルシクロアルキ
ル基、ヘテロ原子含有基、

R' = アリール基、シクロアルキル基、アルキ
ル基、アルキルアリール基、アルキルシク
ロアルキル基、

n = 基Rの官能基の数を表わす2ないし4の整
数、

n' = 基R'''の官能基の数を表わす2ないし4
の整数、

R'' = H又はアルキル基、
(必ずしくはH)

R''' = アリール基、アルキル基、シクロアル

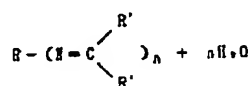
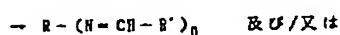
ニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,
4'-ジアミノジフェニルメタン、1,6-ジア
ミノヘキサン、1,12-ジアミノドデカン、1,
2-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ
ジシクロヘキシルメタン、2,6-ジアミノピリ
ジン、3,3'-ジアミノベンジジン、3,3',4,
4'-テトラアミノジフェニルスルフィド、3,
3',4,4'-テトラアミノジフェニルスルホン、
3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエー
テル、1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、1,
4,5,8-テトラアミノナフタレン、2,3,
6,7-テトラアミルベンゾジオキササンである。

使用されるモノ官能性アルデヒド及び/又はケ
トン及びアミノ化合物(基R'参照)の代表的な例
(これに限定されない)は、ベンズアルデヒド、シ
クロヘキサナルデヒド、ブチルアルデヒド、ア
セトン、メチルフェニルケトン、アニリン、ブチ
ルアミンである。

ポリカルボニル化合物(基R'''参照)の代表的
な例(これに限定されない)は、o-フタルアル

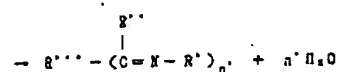
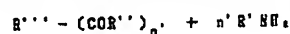
キル基。

かかるカップリング剤は、下記の反応に従って、
容易にかつ多くの場合定量的な収率で調製される。



反応中に生成する水は、適当な溶媒による共沸蒸
留により除去される。

同様の方法で下記の反応が行なわれる。



使用されるポリアミン化合物(基R参照)の代表
的な例(これに限定されない)は、p-フェニレ
ンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレ
ンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、1,
8-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェ

デヒド、m-フタルアルデヒド、p-フタルアル
デヒド、テトラメチレンジアルデヒド、p-ジア
セチルベンゼンである。

本発明による化合物は、リビング条件下、アニ
オン系開始剤により誘発される単量体の重合反応、
特にジエン及び/又はビニル芳香族単量体の重合
反応に使用される。

使用される共役ジエンは炭素数4ないし12、好
ましくは4ないし8のものである。

かかる単量体としては、1,3-ブタジエン、
イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ビベ
リレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン及び
2-フェニル-1,3-ブタジエンがある。

一方、ビニル芳香族単量体は炭素数8ないし20、
好ましくは8ないし14のものである。代表例とし
ては、スチレン、α-メチルスチレン、1-ビニ
ルナフタレン、2-ビニルナフタレン、2-イソ
プロピルナフタレン、p-フェニルスチレン、
3-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルス
チレン及びp-シクロヘキシルスチレンがある。

共役系ジエン及び／又はビニル芳香族単量体は、単独で、混合して、又は連続的に重合され、ホモ重合体、ランダム共重合体又はブロック共重合体を生成する。

重合反応は、溶液中、温度 -100 ないし $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 0 ないし 100°C において、使用する温度条件下における系の発生圧力下で行なわれる。ただし、これより高い圧力又は低い圧力下でも可能である。

好適な溶媒としては、パラフィン系、シクロパラフィン系及び芳香族炭化水素がある。代表的には、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン及びこれらの混合物である。

公知の如く、ジエンの重合において、1, 2-立体配置を得るため、又はビニル芳香族単量体の重合の場合、開始剤の効力を高めるため、溶媒に少量の極性化合物を添加できる。

開始剤は、この目的に普通に使用される代表的なアニオン系開始剤である。

f_{AC} = カップリング剤の官能基数。

カップリング剤の使用量によりカップリング率が調節される。明らかなように、重合体活性中心:カップリング剤活性中心の比が化学量論量比(その官能基数を考慮する)であることが、最高の収率を得るためには好適である。

カップリング反応が行なわれる際の温度は、使用するカップリング剤の種類、反応に供される重合体の種類、及び他のファクタ、たとえば反応溶媒に左右される。一般的には 20 ないし 150°C の範囲であるが、反応は好ましくは 40 ないし 80°C において行なわれる。

接触時間は数分ないし数時間の範囲、好ましくは 10 分ないし 2 時間の範囲である。

場合によっては、カップリング速度を改善する極性活性化剤も使用される。本発明による最も活性なカップリング剤の場合には、これら活性化剤の使用は必要ではない。

溶媒としては、重合反応で普通に使用されるものが使用できる。

好ましくは、一般式



(式中、Rは脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基であり、Maはアルカリ金属、好ましくはリチウムである)で表される有機金属化合物が使用される。

使用する開始剤の量は、得ようとする重合体の分子量に左右される。重合反応は、得られる重合体のリビング性を確保しうる条件下で行なわれる(M. SZWARC「Carbanions, Living Polymers and El. Transfer Processes」Interscience出版、J. Wiley & Sons, ニューヨーク, 1968)。

カップリング剤は、各種の方法により、一時に又は数回で、所望の時に反応溶媒中に導入される。

好ましくは、重合反応の終了時に所望の量で導入される。

添加されるカップリング剤のモル量(n_{AC})は次式で表される。

$$n_{AC} = n_{CA} / f_{AC}$$

式中、 n_{CA} = リビング重合体の活性中心の数、及び

カップリング反応は、反応が行なわれる際の温度における系の圧力条件下で行なわれるが、これよりも高い圧力又はこれ以下の圧力であってもよい。

実施例 I

重合反応及びカップリングを、攪拌機、圧力計、温度計及び試薬及び不活性ガスめ導入手段を具備する反応器(容積 1ℓ)内で行なった。

順に無水シクロヘキサン 500cm^3 、スチレン 12g 及び1-第2ブチル 1.0 ミリモルを充填し、 60°C で 1 時間重合させた。終了後、ブタジエン 28g を導入し、反応を 80°C において 1 時間で完了させた。この重合体の極少量を採取し、各種の分析を行なった。ついで、 60°C において、1, 6-ジアミノヘキサン-N,N'-ビス(ベンジリデン) 0.45 ミリモルのベンゼン-シクロヘキサン混合物($50-50\text{v/v}$)溶液を添加した。

15 分後、抗酸化剤 1g を添加し、重合体を過剰量のメタノールで凝固させた。これにより生成物 40g が得られ、続いて減圧下、 60°C において 15 時

特開昭62-13406 (5)

間乾燥させた。

カップリング反応前後の重合体の特性を第1表に示す。

第1表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子量 ^{注b} (g/モル)	ゲル (%)	カップリ ^{注c} ング効率 (%)
	STY	BUT	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	30.2	69.8	51000	0	-
A-B-A	30.2	69.8	97000	0	>23

注 a : NMR による

注 b : \bar{M}_p = 最大分子量

注 c : カップリング反応後の重合体(A-B-A)の最大表面積(O.P.C.により測定)/カップリング反応前の重合体(A-B)の最大表面積の比

この重合体A-B-Aは下記の機械特性を有する。

伸び 920 %
最大引張強さ 32.4 MPa

これに対し、相当する重合体A-Bでは、伸びは

実施例3

実施例1で記述した反応器に、 α -メチルスチレン50g及びLi-第2ブチル 1.0ミリモルを充填し、重合反応を20℃で1時間15分行った。終了後、ブタジエン5gを添加し、15分間反応させ、つづいてブタジエン25gと共にシクロヘキサン500cm³を添加し、60℃で1時間重合させた。少量のサンプルを取出し、つづいて1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N,N'-ビス(ベンジリデン)0.45ミリモルを添加し、カップリング反応を温度80℃で15分間行なった。常法により処理した後、重合体(43g)が単離された。この重合体は第3表に示す特性を有していた。なお、第3表には、生成物A-Bの特性も報告してある。

第3表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子量 ^{注b} (g/モル)	ゲル (%)	カップリ ^{注c} ング効率 (%)
	α -MeSTY	BUT	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	30	70	80000	0	-
A-B-A	30	70	118000	0	>23

同じであるが、最大引張強さ約3MPaを示す。

1, 6-ジアミノヘキサン-N,N'-ビス(ベンジリデン)の代わりに、同じ条件下で、カップリング剤としてジクロロジフェニルシランを使用する場合には、カップリング効率は10%以下である。

実施例2

p-フェニレンジアミン-N,N'-ビス(ベンジリデン)(0.45ミリモル)を使用することを除き、同様にして実施例1の反応を行なった。第2表に示す特性を有する重合体(A-B及びA-B-A)を得た。

第2表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子量 ^{注b} (g/モル)	ゲル (%)	カップリ ^{注c} ング効率 (%)
	STY	BUT	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	30	70	49500	0	-
A-B-A	30	70	93000	0	>95

注 a, b, c : 第1表参照

注 a, b, c : 第1表参照

実施例4

カップリング剤として2, 6-ジアミノピリジン-N,N'-ビス(ベンジリデン)を使用することを除き、同様に実施例1の反応を行なった。

第4表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子量 ^{注b} (g/モル)	ゲル (%)	カップリ ^{注c} ング効率 (%)
	STY	BUT	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	30	70	53000	0	-
A-B-A	30	70	107000	0	>95

注 a, b, c : 第1表参照

実施例5

Li-アルキル 1.4ミリモル及びカップリング剤として3, 3'-ジアミノベンジジン-N,N', N'', N'''-テトラ(ベンジリデン)(0.35ミリモル)を使用することを除き、実施例1の記載の

如く重合反応を行なった。

単離された重合体に関するデータを下記の表に示す。

第 5 表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子重 ^{注b} (g/モル)	ゲル	カップリ ^{注c} ング効率
	STY	BUT	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	29	71	36000	0	-
A-B-A	29	71	140000	0	> 80

注 a, b, c : 第 1 表参照

実施例 6

実施例 1 の如くテストを行ない、ブタジエンの代わりに、イソプレンを重合させた。カップリング剤として、ジアニリドテレフタルアルデヒドを使用し、カップリング反応を温度 90℃ で 30 分間行なった。

単離された重合体(≒42g)及び相当する生成物 A-B に関するデータを下記に示す。

なるカップリング効率を有しかつ重合体 A-B よりも広い分子重分布を有する生成物のピークの存在を示した。

代理人 木 村 正 巳

(ほか 1 名)

第 5 表

サンプル	組成(重量%) ^{注a}		分子重 ^{注b} (g/モル)	ゲル	カップリ ^{注c} ング効率
	STY	ISP	\bar{M}_p	(%)	(%)
A-B	≒ 30	≒ 70	49500	0	-
A-B-A	≒ 30	≒ 70	94000	0	≒ 80

注 a, b, c : 第 1 表参照

実施例 7

上述のものと同じ装置において、シクロヘキサ
ン 400cc 中、Li-第 2 ブチル 1.0 ミリモルを使用
し、ブタジエン 40g を 60℃ で 1 時間重合化した。
終了後、p-フェニレンジアミン-N, N'-ビス
(ベンジリデン)(0.25 ミリモル)及び 3, 3'-
ジアミノベンジジン-N, N', N'', N'''-
テトラ(ベンジリデン)(0.125 ミリモル)の混合物
を添加し、得られた混合物を 80℃ で 15 分間反応さ
せた。単離された重合体の G.P.C.チャートは、異